



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08K 5/5399, C08L 69/00, C08K 13/02 // (C08K 13/02, 3:00, 5:5399)	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/00541 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Januar 2000 (06.01.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04059 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. Juni 1999 (12.06.99) (30) Prioritätsdaten: 198 28 536.1 26. Juni 1998 (26.06.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECKEL, Thomas [DE/DE]; Pfauenstrasse 51, D-41540 Dormagen (DE). ZOBEL, Michael [DE/DE]; Linnicher Strasse 10, D-40547 Düsseldorf (DE). WITTMANN, Dieter [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Strasse 41, D-51375 Leverkusen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE- SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: FLAME RESISTANT POLYCARBONATE/ABS PLASTIC MOLDING MATERIALS (54) Bezeichnung: FLAMMWIDRIGE POLYCARBONAT/ABS-FORMMASSEN (57) Abstract <p>The invention relates to polycarbonate/ABS plastic molding materials containing phosphazenes and inorganic nanoparticles which exhibit an excellent flame protection and very good mechanical properties.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft Polycarbonat/ABS-Formmassen, enthaltend Phosphazene und anorganische Nanopartikel, die einen ausgezeichneten Flammschutz und sehr gute mechanische Eigenschaften aufweisen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolci	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Flammwidrige Polycarbonat/ABS-Formmassen

Die vorliegende Erfindung betrifft Polycarbonat/ABS-Formmassen, enthaltend
5 Phosphazene und anorganische Nanopartikel, die einen ausgezeichneten Flamm-
schutz und sehr gute mechanische Eigenschaften aufweisen.

In DE-A 196 16 968 werden polymerisierbare Phosphazenderivate, Verfahren zu
deren Herstellung und deren Verwendung als aushärtbare Bindemittel für Lacke,
10 Beschichtungen, Füllmittel, Spachtelmassen, Klebstoffe, Formteile oder Folien be-
schrieben.

In WO 97/40092 werden flammgeschützte Formmassen aus thermoplastischen Poly-
meren und unsubstituierten Phosphazenen vom Typ $PN_{n-x}H_{1-y}$ beschrieben.

15 EP-A 728 811 beschreibt eine thermoplastische Mischung bestehend aus aromati-
schem Polycarbonat, Pfcopolymer, Copolymer und Phosphazenen, welche gute
Flammschutzeigenschaften, Schlagzähigkeit und Wärmeformbeständigkeit aufwei-
sen.

20 Eine Kombination aus Phosphazenen und anorganischen Nanopartikeln wird weder
in WO 97/400 92 noch in EP-A 728 811 beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Polycarbonat/ABS-
25 Formmassen mit einer ausgezeichneten Flammfestigkeit, hoher Wärmeformbestän-
digkeit und ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften wie Kerbschlagzähigkeit,
Bindenahtfestigkeit und Spannungsrißbeständigkeit. Diese Eigenschaftskombination
wird besonders bei Anwendungen im Bereich Datentechnik wie etwa für Gehäuse
von, Monitoren, Druckern oder Kopierer gefordert.

30

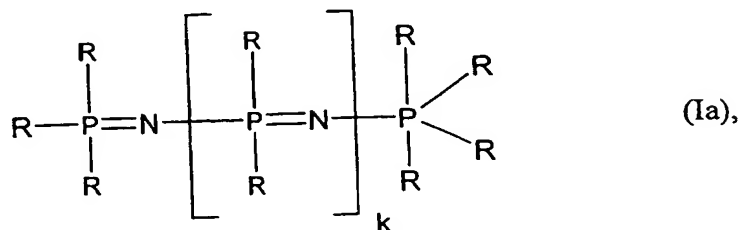
Es wurde nun gefunden, daß PC/ABS-Formmassen, die Phosphazene in Kombination mit anorganischen Nanopartikeln enthalten, die gewünschten Eigenschaften aufweisen.

- 5 Gegenstand der Erfindung sind daher thermoplastische Formmassen enthaltend Polycarbonat und/oder Polyesterarbonat, Pfpfropfpolymerisat, Phosphazene und anorganisches Pulver mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser kleiner gleich 200 nm, welche weitere Polymere, beispielsweise thermoplastische Vinyl(co)polymerisate und/oder Polyalkylenterephthalate und gegebenenfalls andere Zusatzstoffe
10 enthalten können.

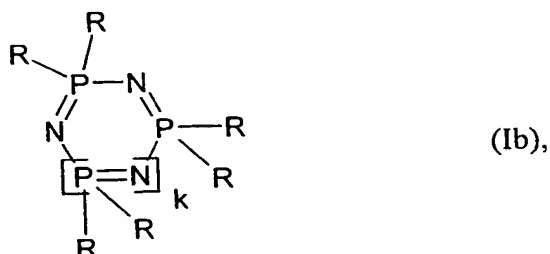
Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise thermoplastische Formmassen enthaltend

- 15 A) 40 bis 99, vorzugsweise 60 bis 98,5 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyesterarbonat
- B) 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 2 bis 25 Gew.-Teile Pfpfropfpolymerisat von
- 20 B.1) 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf
- B.2) 95 bis 5, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.% einer oder mehrerer Pfpfropfgrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur $<10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $<0^{\circ}\text{C}$,
25 besonders bevorzugt $<-20^{\circ}\text{C}$,
- C) 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile
30 mindestens eines thermoplastischen Polymers, ausgewählt aus der Gruppe der Vinyl(co)polymerisate und Polyalkylenterephthalate,

- D) 0,1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 35, insbesondere 5 bis 25 Gew.-Teile mindestens einer Komponente, ausgewählt aus der Gruppe der Phosphazene der Formeln



5



worin

- 10 R jeweils gleich oder verschieden ist und für Amino, jeweils gegebenenfalls halogeniertes, vorzugsweise mit Fluor halogeniertes C₁- bis C₈-Alkyl, oder C₁-C₈-Alkoxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, substituiertes C₅- bis C₆-Cycloalkyl, C₆- bis C₂₀-Aryl, vorzugsweise Phenoxy, Naphthyloxy, oder C₇- bis C₁₂-Aralkyl
- 15 vorzugsweise Phenyl-C₁-C₄-alkyl, steht,
- k für 0 oder eine Zahl von 1 bis 15, vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 10 steht,

20

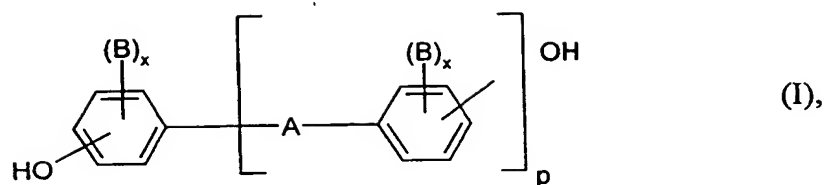
- E) 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 25, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teile feinteiliges anorganisches Pulver mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von kleiner gleich 200 nm, und
- 5 F) 0 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,15 bis 1 Gew.-Teil, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins.

Komponente A

- 10 Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyester-carbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbe-
kannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe bei-
spielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience
Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376,
15 DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromati-
scher Polyester-carbonate z. B. DE-OS 3 077 934).

- Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von
Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aro-
20 matischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalo-
geniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung
von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Ver-
wendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispiels-
weise Triphenolen oder Tetraphenolen.

- 25 Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen
Polyester-carbonate sind vorzugsweise solche der Formel (I)

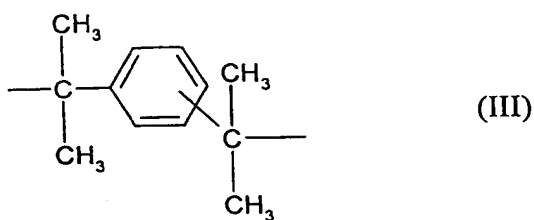
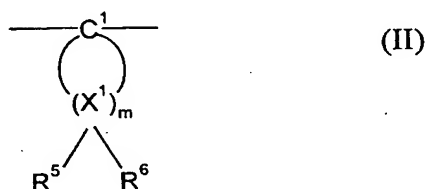


wobei

- 5 A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkylen, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

oder ein Rest der Formel (II) oder (III)

10



- 15 B jeweils C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

- 20 p 1 oder 0 sind, und

R⁵ und R⁶ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

X¹ Kohlenstoff und

5

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einen Atom X¹, R⁵ und R⁶ gleichzeitig Alkyl sind.

10 Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resocin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

15 Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-
20 dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

25 Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

30 Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder

2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzen-
5 den Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol-%, und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (M_w , gemessen z. B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.
10

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als
15 dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis
20 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen) Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (s. beispielsweise US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxan-
25 haltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-OS 3 334 782 beschrieben.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten
30 Diphenole, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyester-carbonate sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

- 5 Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

Bei der Herstellung von Polyester-carbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

10

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyester-carbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C_1 - C_{22} -Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C_2 - C_{22} -Monocarbonsäurechloride in Betracht.

15

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

20

Die aromatischen Polyester-carbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

25

Die aromatischen Polyester-carbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu ebenfalls DE-OS 2 940 024 und DE-OS 3 007 934).

30

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf einge-

setzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2, 4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl)-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polycarbonat oder Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C).

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch untereinander eingesetzt werden.

Komponente B

Die Komponente B umfaßt ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von

B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, wenigstens eines Vinylmonomeren auf

5 B.2 95 bis 5, vorzugsweise 70 bis 20 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen $< 10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< 0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $< -20^{\circ}\text{C}$.

10 Die Pfropfgrundlage B.2 hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,05 bis 5 μm , vorzugsweise 0,10 bis 0,5 μm , besonders bevorzugt 0,20 bis 0,40 μm .

Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

15 B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

20 B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

25

Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, α -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

30

Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

Für die Pfropfpolymerisate B geeignete Pfropfgrundlagen B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

Bevorzugte Pfropfgrundlagen B.2 sind Dienkautschuke (z. B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, daß die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb $<10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $<0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $<-10^{\circ}\text{C}$ liegt.

Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

Besonders bevorzugte Polymerisate B sind z.B. ABS-Polymerisate (Emulsions-, Masse- und Suspensions-ABS), wie sie z. B. in der DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) bzw. in Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280 ff. beschrieben sind. Der Gelanteil der Pfropfgrundlage B.2 beträgt mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen).

Die Pfropfcopolymerisate B werden durch radikalische Polymerisation, z.B. durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt.

Besonders geeignete Pfropfkautschuke sind auch ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-P 4 937 285 hergestellt werden.

Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten B auch solche Produkte verstanden, die durch (Co)Polymerisation der Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden und bei der Aufarbeitung mit anfallen.

Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁-C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkyl-ester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage B.2.

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfropfgrundlage B.2 zu beschränken.

5

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfropfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfropfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

10

Weitere geeignete Pfropfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit pfropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 und DE-OS 3 631 539 beschrieben werden.

15

Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage B.2 wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

20

Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

25

Komponente C

Die Komponente C umfaßt ein oder mehrere thermoplastische Vinyl (co)polymerisate C.1 und/oder Polyalkylenterephthalate C.2.

30

Geeignet sind als Vinyl(co)Polymerisate C.1 Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

C.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

C.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Die (Co)Polymerisate C.1 sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1.1 Styrol und C.1.2 Acrylnitril.

Die (Co)Polymerisate gemäß C.1 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massopolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate gemäß Komponente C.1 besitzen vorzugsweise Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

Die Polyalkylenterephthalate der Komponente C.2 sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethyl-

estern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

5 Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäurereste und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

10 Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z.B. Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexan-diessigsäure.

15 Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, 20 Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- β -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan 25 (DE-OS 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, z.B. gemäß DE-OS 1 900 270 und US-PS 3 692 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und 30 Pentaerythrit.

5 Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

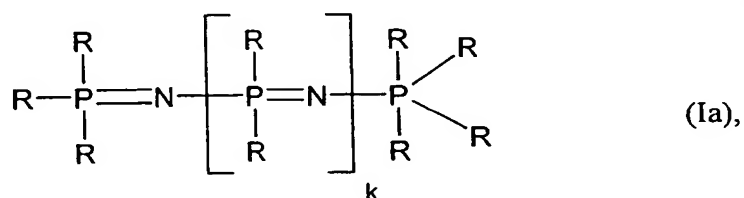
10 Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.

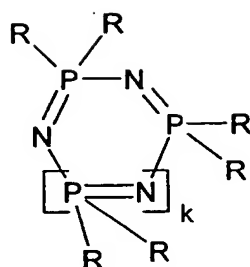
Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

15 Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (s. z.B. Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

Komponente D

20 Phosphazene gemäß Komponente D welche gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, sind lineare Phosphazene gemäß Formel (Ia) und cyclische Phosphazene gemäß Formel (Ib)





(Ib),

wobei R und k die oben angegebene Bedeutung haben.

- 5 Beispielhaft seien genannt:
Propoxyphosphazen, Phenoxyphosphazen, Methylphenoxyphosphazen, Aminophosphazen und Fluoralkylphosphazene.

Bevorzugt ist Phenoxyphosphazen.

10

Die Phosphazene können allein oder als Mischung eingesetzt werden. Der Rest R kann immer gleich sein oder 2 oder mehr Reste in den Formeln (Ia) und (Ib) können verschieden sein.

- 15 Die Phosphazene und deren Herstellung sind beispielsweise in EP-A 728 811, DE-A 1 961 668 und WO 97/40092 beschrieben.

Komponente E

- 20 Die Komponente E umfaßt feinsteilige anorganische Pulver.

Die erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden feinsteiligen anorganischen Pulver E bestehen vorzugsweise aus wenigstens einer polaren Verbindung von einem oder mehreren Metallen der 1. bis 5. Hauptgruppe oder 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, bevorzugt der 2. bis 5. Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe, besonders bevorzugt der 3. bis 5. Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe mit wenig-

25

stens einem Element ausgewählt aus Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, Phosphor, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff oder Silicium.

5 Bevorzugte Verbindungen sind beispielsweise Oxide, Hydroxide, wasserhaltige Oxide, Sulfate, Sulfit, Sulfid, Carbonate, Carbide, Nitrate, Nitrite, Nitride, Borate, Silikate, Phosphate, Hydride, Phosphite oder Phosphonate.

10 Bevorzugt bestehen die feinstteiligen anorganischen Pulver aus Oxiden, Phosphaten, Hydroxiden, vorzugsweise aus TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 , ZnO , ZnS , Böhmit, ZrO_2 , Al_2O_3 , Aluminiumphosphate, Eisenoxide, ferner TiN , WC , $\text{AlO}(\text{OH})$, Sb_2O_3 , Eisenoxide, NaSO_4 , Vanadiumoxide, Zinkborat, Silicate wie Al-Silikate, Mg-Silikate, ein-, zwei-, dreidimensionale Silikate. Mischungen und dotierte Verbindungen sind ebenfalls verwendbar.

15 Desweiteren können diese nanoskaligen Partikel mit organischen Molekülen oberflächenmodifiziert sein, um eine bessere Verträglichkeit mit den Polymeren zu erzielen. Auf diese Weise lassen sich hydrophobe oder hydrophile Oberflächen erzeugen.

20 Besonders bevorzugt sind hydrathaltige Aluminiumoxide, z.B. Böhmit oder TiO_2 .

Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser der Nanopartikel sind kleiner gleich 200 nm, bevorzugt kleiner gleich 150 nm, insbesondere 1 bis 100 nm.

25 Teilchengröße und Teilchendurchmesser bedeutet immer den mittleren Teilchendurchmesser d_{50} , ermittelt durch Ultrazentrifugenmessungen nach W. Scholtan et al., Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782-796.

30 Das anorganische Pulver wird in Mengen von 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 25, besonders bevorzugt von 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das thermoplastische Material in die thermoplastische Formmasse eingearbeitet.

Die anorganischen Verbindungen können als Pulver, Pasten, Sole Dispersionen oder Suspensionen vorliegen. Durch Ausfällen können aus Dispersionen, Sole oder Suspensionen Pulver erhalten werden.

5

Die Pulver können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Formmassen eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren von Formmassen und den feinstteiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z.B. in Flammenschutzadditiven und wenigstens einer Komponente der erfindungsgemäßen Formmassen in Monomeren oder Lösungsmitteln, oder die Cofällung von einer thermoplastischen Komponente und den feinstteiligen anorganischen Pulvern, z.B. durch Cofällung einer wäßrigen Emulsion und den feinstteiligen anorganischen Pulvern dar, gegebenenfalls in Form von Dispersionen, Suspensionen, Pasten oder Solen der feinstteiligen anorganischen Materialien.

15

Komponente F

Die fluorierten Polyolefine F sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C , in der Regel von über 100°C , Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von 0,05 bis 1 000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine F eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 . Bevorzugte fluorierte Polyolefine F sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; "Fluorpolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastica Encyclo-

30

pedia", 1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch
5 Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm² und bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C. (Nähere Einzelheiten s. z. B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und
10 2,3 g/cm³, die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und 1 000 µm liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine F sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 µm, vorzugsweise 0,08 bis 10 µm, und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm³ und werden vorzugsweise in Form
15 einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate F mit Emulsionen der Pffropfpolymerisate B eingesetzt.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine F sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1 000 µm und Dichten von 2,0 g/cm³ bis 2,3 g/cm³.
20

Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus B und F wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Pffropfpolymerisates B mit einer feinteiligen Emulsion eines Tetrafluorethylenpolymerisates F vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-
25 Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 35 Gew.-%.

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente B kann den Anteil des Pffropfpolymerisats für die koagulierte Mischung aus Pffropfpolymerisat und fluoriertem Polyolefinen einschließen.
30

In der Emulsionsmischung liegt das Gleichgewichtsverhältnis Ppropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat F bei 95:5 bis 60:40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können weingstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Anmtistatika, Stabilisatoren sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flamm- schutzmittels enthalten. Beispielhaft werden als weitere Flammenschutzmittel organische Phosphorverbindungen wie beispielsweise beschrieben in EP-A 363 608, EP-A 345 522 und EP-A 640 655, organische Halogenverbindungen wie Decabrom- bisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd- Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Antimonoxide, Bariummetaborat, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdenoxid, Ammoniummolybdat, Zinkborat, Ammoniumborat, Bariummetaborat, Talk, Silikat, Siliziumdioxid und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A bis F und gegebenenfalls weitere bekannte Zusätze wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten,

Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert, wobei die
5 Komponente F vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtempera-
10 tur) als auch bei höherer Temperatur.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Flammfestigkeit und Wärmeformbeständigkeit sowie ihren guten Eigenschaften wie Bindenahtfestigkeit und ESC-Verhalten (Spannungsrißbeständig-
15 keit) zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an Bruchbeständigkeit.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß
20 hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, wie Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

25 Weiterhin können die erfindungsgemäßen Formmassen beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formkörpern bzw. Formteilen verwendet werden:
Innenausbauteile für Schinenfahrzeuge, Radkappen, Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung
30 und -Übermittlung, Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke, Massagegeräte und Gehäuse dafür, Spielfahrzeuge für Kinder, Flächige Wandelemente,

Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen, Heckspoiler, Wärmeisolierte Transportbehälter, Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren, Formteile für Sanitär- und Badeausrüstungen, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen, Formteile für Garten- und Gerätehäuser, Gehäuse für Gartengeräte.

5

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

10

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

Beispiele**Komponente A**

- 5 Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,252, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

- 10 Ppropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73:27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

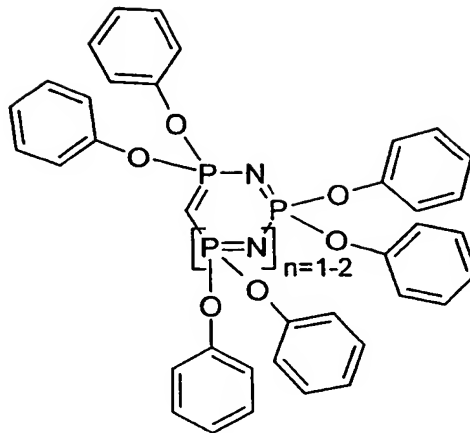
15

Komponente C

- 20 Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Komponente D

Phenoxyphosphazen der Formel



Handelsprodukt: P-3800 der Firma Nippon Soda CoLtd, Japan

Komponente E

5

Pural® 200, ein Aluminiumoxidhydroxid (Fa. Condea, Hamburg, Deutschland), mittlere Teilchengröße ca. 50 nm.

Komponente F

10

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß o.g. Komponente B in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat E in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5 µm. Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$.

15

Herstellung von F

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats B vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO_4 (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koagulierte, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundingiert werden.

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten erfolgt auf einem 3-l-Innenknetter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C hergestellt.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 (ISO 306) an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm.

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit a_k wird gemäß ISO 180/1 A durchgeführt.

Zur Ermittlung der Bindenahtfestigkeit wird die Schlagzähigkeit nach DIN 53 453 an der Bindenaht von beidseitig ausgespritzten Prüfkörpern (Verarbeitungstemperatur: 260°C) der Dimension 170 x 10 x 4 mm gemessen.

Das Brandverhalten der Proben wurde nach UL-Subj. 94 V an Stäben der Abmessung 127 x 12,7 x 1,6 mm gemessen, hergestellt auf einer Spritzgußmaschine bei 260°C.

Der UL 94 V-Test wird wie folgt durchgeführt:

- Substanzproben werden zu Stäben der Abmessungen 127 x 12,7 x 1,6 mm geformt. Die Stäbe werden vertikal so montiert, daß die Unterseite des Probekörpers sich 305 mm über einen Streifen Verbandstoff befindet. Jeder Probestab wird einzeln mittels zweier aufeinanderfolgender Zündvorgänge von 10 s Dauer entzündet, die Brenneigenschaften nach jedem Zündvorgang werden beobachtet und danach die Probe bewertet. Zum Entzünden der Probe wird ein Bunsenbrenner mit einer 100 mm (3,8 inch) hohen blauen Flamme von Erdgas mit einer Wärmeeinheit von $3,73 \times 10^4 \text{ kJ/m}^3$ (1000 BTU per cubic foot) benutzt.
- 10 Die UL 94 V-O-Klassifizierung umfaßt die nachstehend beschriebenen Eigenschaften von Materialien, die gemäß der UL 94 V-Vorschrift geprüft werden. Die Formmassen in dieser Klasse enthalten keine Proben, die länger als 10 s nach jeder Einwirkung der Testflamme brennen; sie zeigen keine Gesamtflamzeit von mehr als 50 s bei der zweimaligen Flammeinwirkung auf jeden Probesatz; sie enthalten keine Proben, die vollständig bis hinauf zu der am oberen Ende der Probe befestigten Halteklammer abbrennen; sie weisen keine Proben auf, die die unterhalb der Probe angeordnete Watte durch brennende Tropfen oder Teilchen entzünden; sie enthalten auch keine Proben, die länger als 30 s nach Entfernen der Testflamme glimmen.
- 20 Andere UL 94-Klassifizierungen bezeichnen Proben, die weniger flammwidrig oder weniger selbstverlöschend sind, weil sie flammende Tropfen oder Teilchen abgeben. Diese Klassifizierungen werden mit UL 94 V-1 und V-2 bezeichnet. N.B. heißt „nicht bestanden“ und ist die Klassifizierung von Proben, die eine Nachbrennzeit von $\geq 30 \text{ s}$ aufweisen.
- 25 Das Spannungsrißverhalten (ESC-Verhalten) wurde an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm, Verarbeitungstemperatur 260°C, untersucht. Als Testmedium wurde eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probekörper wurden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt (Vordehnung in Prozent) und bei Raumtemperatur im Testmedium gelagert. Das Spannungsrißverhalten
- 30

wurde über die Rißbildung bzw. den Bruch in Abhängigkeit von der Vordehnung im Testmedium beurteilt.

5 Eine Zusammenstellung der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Formmassen ist in der nachfolgenden Tabelle 1 gegeben:

10 Durch Verwendung der Kombination aus Phosphazen und feinstteiligem anorganischen Pulver werden Formmassen mit erhöhter Wärmeformbeständigkeit erhalten, die sich durch sehr gute mechanische Eigenschaften wie Kerbschlagzähigkeit, Spannungsrißbeständigkeit und Bindenahtfestigkeit auszeichnen. Überraschenderweise wird der gute Flammenschutz der erfindungsgemäßen Formmassen bei deutlich reduzierten Mengen an Phosphazen erreicht.

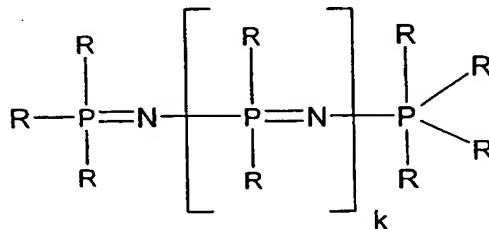
Tabelle: Formmassen und ihre Eigenschaften

15

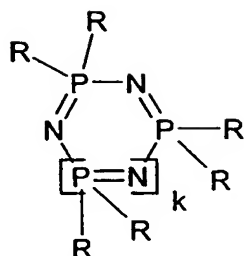
	1 (Vgl)	2	3
Komponenten [Gew.-Tle]			
A	66,7	66,7	66,7
B	7,3	7,3	7,3
C	9,4	9,4	9,4
D	15,0	13,0	11,0
E	-	1,0	1,0
F	4,2	4,2	4,2
Eigenschaften			
a_k [kJ/m ²]	56	58	59
Vicat B 120 [°C]	101	104	110
a_n (Bindenaht) [kJ/m ²]	15,8	17,8	17,8
ESC-Verhalten			
Bruch bei ϵ_x [%]	1,6	1,8	2,0
UL 94 V 1,6 mm	V-0	V-0	V-0

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen enthaltend Polycarbonat und/oder Polyester-
carbonat, Pfropfpolymerisat, Phosphazene und anorganisches Pulver mit
5 einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser kleiner gleich 200 nm.
2. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1 enthaltend
 - A) 40 bis 99 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyester-
10 carbonat,
 - B) 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat von
 - B.1) 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf
15
 - B.2) 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit einer
Glasumwandlungstemperatur $<10^{\circ}\text{C}$,
 - C) 0 bis 45 Gew.-Teile mindestens eines thermoplastischen Polymers,
20 ausgewählt aus der Gruppe der Vinyl(co)polymerisate und Polyalky-
lenterephthalate,
 - D) 0,1 bis 50 Gew.-Teile mindestens einer Komponente, ausgewählt aus
25 der Gruppe der Phosphazene der Formeln



(Ia),



(Ib),

worin

5

R jeweils gleich oder verschieden ist und für Amino, jeweils gegebenenfalls halogeniertes C_1 - bis C_8 -Alkyl oder C_1 - C_8 -Alkoxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl und/oder Halogen substituiertes C_5 - bis C_6 -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{20} -Aryl, oder C_7 - bis C_{12} -Aralkyl steht,

10

k für 0 oder eine Zahl von 1 bis 15 steht,

E) 0,5 bis 40 Gew.-Teile feinteiliges anorganisches Pulver mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von kleiner gleich 200 nm, und

15

F) 0 bis 5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins.

3. Formmassen gemäß Anspruch 1 und 2, enthaltend

20

60 bis 98,5 Gew.-Teile A,

1 bis 40 Gew.-Teile B,

0 bis 30 Gew.-Teile C,

1 bis 18 Gew.-Teile D,

1 bis 25 Gew.-Teile E,

25

0,15 bis 1 Gew.-Teile F.

4. Formmassen gemäß Anspruch 1 bis 3, enthaltend 2 bis 25 Gew.-Teile C.
5. Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend 5 bis 25 Gew.-Teile D.
- 5 6. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Vinylmonomere B.1 Gemische sind aus
 - B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester und
 - 10 B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester und/oder Derivate ungesättigter Carbonsäuren.
- 15 7. Formmassen gemäß der vorhergehender Ansprüche, wobei die Pfropfgrundlage ausgewählt ist aus mindestens einem Kautschuk aus der Gruppe der Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuk.
- 20 8. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente D ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Propoxyphosphazen, Phenoxyphosphazen, Methylphenoxyphosphazen, Aminophosphazen und Fluoralkylphosphazene.
- 25 9. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente E aus wenigstens einer polaren Verbindung von einem oder mehreren Metallen der 1. bis 5. Hauptgruppe oder 1 bis 8. Nebengruppe des Periodensystems mit wenigstens einem Element ausgewählt aus Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, Phosphor, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff oder Silicium ausgewählt ist.
- 30 10. Formmassen gemäß Anspruch 9, wobei Komponente E aus wenigstens einer polaren Verbindung von einem oder mehreren Metallen der 2. bis 5. Haupt-

gruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe mit wenigstens einem Element ausgewählt aus Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, Phosphor, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff oder Silicium ausgewählt ist.

- 5 11. Formmassen gemäß Anspruch 10, wobei Komponente E aus wenigstens einer polaren Verbindung von einem oder mehreren Metallen der 3. bis 5 Hauptgruppe oder 4. bis 8 Nebengruppe des Periodensystems mit wenigstens einem Element ausgewählt aus Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, Phosphor, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff oder Silicium ausgewählt ist.
- 10
12. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente E ausgewählt ist aus mindestens einem Oxid, Hydroxid, wasserhaltigem Oxid, Sulfat, Sulfit, Sulfid, Carbonat, Carbid, Nitrat, Nitrit, Nitrid, Borat, Silikat, Phosphat, Hydrid, Phosphit und Phosphonat.
- 15
13. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente E ausgewählt ist aus Oxiden, Phosphaten und Hydroxiden.
- 20
14. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente E ausgewählt ist aus TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 , ZnO , ZnS , Böhmit, ZrO_2 , Al_2O_3 , Aluminiumphosphate, Eisenoxide, TiN , WC , $\text{AlO}(\text{OH})$, Sb_2O_3 , Eisenoxide, Na_2SO_4 , Vanadiunoxide, Zinkborat, Silicate wie Al-Silikate, Mg-Silikate, ein-, zwei-, dreidimensionale Silikate, deren Mischungen und dotierte Verbindungen.
- 25
15. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente E ausgewählt ist aus hydrathaltigen Aluminiumoxiden, TiO_2 und Mischungen davon.

16. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend wenigstens ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe der Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Farbstoffe und Pigmente.
- 5 17. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend weitere Flammschutzmittel, welche verschieden sind von Komponente D.
18. Verfahren zur Herstellung von Formmassen gemäß Anspruch 1, wobei die Komponenten A bis E und gegebenenfalls weiteren Zusätzen vermischt und
10 schmelzcompoundiert werden.
19. Verwendung der Formmassen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern.
- 15 20. Formkörper, hergestellt aus Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 17.
21. Gehäuseteile gemäß Anspruch 20.